

009101278

WPI Acc No: 92-228708/199228

Heat-sensitive recording material having improved thermal head piling characteristics - includes intermediate layer contg. foam and comprising UV or electron beam curable resin between support and recording layer

Patent Assignee: OJI PAPER CO (OJIP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week

JP 4148978 A 19920521 JP 90272311 A 19901012 B41M-005/26 199228 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90272311 A 19901012

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

JP 4148978 A 8

Abstract (Basic): JP 4148978 A

Material comprises a support and a thermal recording layer contg. a colour former and a colour developing agent which upon contact with the colour former develops colour. An intermediate layer contg. foams and comprising a resin cured by a UV-beam or electron beam (EB) is formed between the support and thermal recording layer.

The foams in the intermediate layer are pref. hollow particles which expand by heating, and are formed of a heat-decomposable foaming agent. The hollow particles comprise a thermoplastic resin shell, e.g., styrene-acrylic copolymer, contg. a low b.pt. solvent, e.g., propylene. The dia. of the particles is pref. 0.01-10 micro-m before foaming and 0.1-40 micro-m after foaming. Amt. of the hollow particles is pref. 2-30 pts. wt. based on 100 pts. wt. of the UV or EB curable resin compsn.. The heat-decomposable foaming agent is, e.g., azo-dicarbonamide, and used with a foaming aid, e.g., urea, and is used in an amt. of 2-20 pts. wt. based on 100 pts. wt. of the UV or EB curable resin compsn.. The UV or EB curable resin compsn. may comprise (meth)acrylate monomers or oligomers having at least 1 ethylenically unsatd. double bond in the molecule.

USE/ADVANTAGE - The intermediate layer imparts heat insulation, heat-resistance and smoothness, so that sticking and thermal head piling characteristics are improve

⑫ 公開特許公報(A) 平4-148978

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月21日

B 41 M 5/26

6956-2H B 41 M 5/18

F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 平2-272311

⑰ 出 願 平2(1990)10月12日

⑱ 発 明 者 渡 辺 忍 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
⑱ 発 明 者 松 林 克 明 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
⑱ 発 明 者 池 沢 秀 男 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
⑲ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 基材上に、発色剤及びこれと接触して呈色する顔色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、基材と感熱記録層との間に発泡構造を有する紫外線または電子線によって硬化した樹脂よりなる中間層を有することを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感熱記録材料に関するものであり、特に発色感度の優れた感熱記録材料に関するものである。

〔従来の技術〕

感熱記録方式は単に加熱するだけで発色画像が得られ、又、記録装置が比較的簡単にコンパクトなものにすることができるなどの利点が好まれ、各種情報記録紙として広範囲に利用され

ている。

特に近年、かかる感熱記録材料を用いる感熱ファクシミリ、感熱プリンターは装置上の改良が進み、従来は難しかった高速記録が可能となっている。このような機器、ハード分野の高速化に伴い、使用される感熱記録材料も記録感度の向上が要求されこれに関する多くの提案がなされている。これら感熱記録材料は一般に紙、プラスチックフィルム、合成紙等の支持体上に結着剤や熱発色性物質を主成分とした単層又は多層の感熱発色層を設けたものが使用される。

このような方式を実用供する場合幾つかの問題があることが知られている。1つは熱時に溶融状態にある発色物質(おもにロイコ染料、フェノール類などの呈色剤、そして熱可融性有機化合物いわゆる増感剤からなる)がサーマルヘッドに転移付着することである。

この現象は「カス付着」と呼ばれ、連続的な記録中に次第に堆積し、その結果、サーマルヘッドと感熱発色層の密着性を阻害し、熱伝導が

低下し、記録画質、記録濃度の低下をもたらすことになる。

もう1つの問題は熱印加時に、サーマルヘッドと感熱発色層の表面が粘、又はべとつきの現象を起こすことである。この現象は「スティッキング」と呼ばれ、これが起きると感熱記録材料のスムーズな送りが妨げられ、そのため記録が飛んだり、画像の乱れを生じるのみならず、極端な場合、感熱発色層がサーマルヘッドに張り付き連続記録が不可能になることがある。

記録がスムーズに、連続的に行われるためには、前述のカス、スティッキングがないということが、感熱記録材料の満たすべき条件の1つである。

このカス、スティックを制御するために、例えば感熱層中のカスやスティックの原因となる溶融成分量を減らし、顔料配合比を増やすことが考えられるが、高速印字に伴う高感度化の要求と逆行し、カスやスティックは抑えられるものの高速印字での低エネルギーでは十分な発色

濃度が得られないという問題がある。

また高吸油性顔料を配合するという提案が、例えば特公昭61-56118号公報になされているが、やはり印字濃度が低下するなど高速化に伴う高感度化の要求に対しては不十分であった。

特開昭59-143683号公報には、カスの付着、スティッキングおよびひっかきによる圧力発色を防止する目的で、スチレン系の架橋微粒子を、発色層中に含有させる方法が開示されている。

しかしながら、本方法では、高濃度で、かつ鮮明な画像を得ることは不可能であり、実用性はない。

熱ヘッドの熱を、有効に感熱発色層に作用させる目的から、基材と感熱発色層の間に、熱可塑性の中空状微粒子を含む断熱性の中間層を導入し、高濃度でかつ鮮明な画像を得る方法も提案されている(特開昭62-117787号公報、特開昭63-21180号公報)。

3

しかしながら、この方法では、微粒子自体が熱により溶融し、サーマルヘッドへのカス付着や、スティッキングが顕著になり、また、アンダーコート層なしでは平滑性がなく高感度化が望めないという欠点があり、実用的でない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、感熱記録分野において、高濃度でかつスティッキングやカスの付着のない感熱記録材料を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、この目的を達成するために研究を重ねた結果、感熱記録材料において、基材と感熱記録層との間に中間層を設け、その中間層として、断熱性と耐熱性、平滑性を同時に達成しうるものを導入すれば、熱ヘッドへのカス付着やスティッキングが無く、発色感度に優れた実用的な高速記録性が付与できると考えた。

本発明者は、そのためには、中間層自体を多孔質化し、更に耐熱性のある架橋構造を有する樹脂層にすればよいと考え、加熱によって発泡

4

する発泡剤を紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂よりなる中間層を導入することに着目し、鋭意検討を行った結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、基材上に、発色剤及びこれと接触して、呈色する顕色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、基材と感熱記録層との間に、発泡構造を有する紫外線または電子線によって硬化した樹脂よりなる中間層を有することを特徴とする感熱記録材料である。

本発明の加熱により発泡する発泡剤としては、通常使用されるものは何でも使用可能であるが、例えば加熱により膨張する微小中空粒子、あるいは加熱により分解、発泡する熱分解型発泡剤等を上げることができ、これらの一種あるいは二種以上が使用される。

本発明に用いる微小中空粒子は、熱可塑性樹脂を殻とし、内部に低沸点溶媒を含有するものであり、加熱により発泡する。このような微小

5

6

中空粒子の粒子直径は未発泡状態の場合  $20\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.01\sim 10\mu\text{m}$  であり、発泡状態では  $0.1\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.1\sim 40\mu\text{m}$  である。

このプラスチックフィラーの殻となる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアクリルニトリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリエーテル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリブタジエン樹脂等、あるいはそれらの樹脂の単量体の共重合体等が挙げられる。

また殻内に含まれる低沸点溶媒としては、プロピレン、ブタン、ネオペンタン、石油エーテル、等が一般的に用いられる。

加熱によって分解発泡する発泡剤としては、通常用いられる熱分解型発泡剤、アゾカルボンアミド、アゾビスイソブチルニトリル、 $p$ 、 $p'$ -オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラ

ジド、 $N$ 、 $N'$ -ジニトロソペンタメチレンテトラミン、 $p$ -トルエンスルホンヒドライド等が使用でき、それらを単独にあるいは分解助剤と混合して用いることが可能である。

分解助剤を混合して用いる場合には、熱分解温度を低下させることができ、必要に応じて熱分解温度をコントロールすることが可能である。

発泡剤と共に用いる発泡助剤としては、尿素、尿素誘導体、エタノールアミン、グリセリン等の有機化合物の他に高級脂肪酸の金属塩、酸化亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸鉛等が使用でき、発泡助剤の配合量は発泡剤1重量部に対し0~4重量部が好ましい。

微小中空粒子の配合量は紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂100重量部に対し、1~50重量部好ましくは2~30重量部であり、1重量部以下では発泡が十分ではなく、50重量部を越えると均一に発泡した発泡体が得られない。

熱分解型の発泡剤を用いる場合の配合量は、

7

紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂100重量部に対し、1~30重量部好ましくは2~20重量部であり、1重量部以下では発泡が十分ではなく、30重量部を越えると均一に発泡した発泡体が得られにくい。

また、微小中空粒子と熱分解型の発泡剤を混合して使用してもよく、その場合の配合量は紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂100重量部に対し1~50重量部、好ましくは2~30重量部であり、微小中空粒子と熱分解型の発泡剤の混合比率は、微小中空粒子が0~80重量%、好ましくは20~60重量%である。

基材の上に発泡構造を有する中間層を設けるには、前述した微小中空粒子および/または加熱によって分解発泡する発泡剤を、紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂に混合し基材上に塗布した後、紫外線または電子線を照射し、次いで塗布面を加熱し、発泡させればよい。

また、前述した微小中空粒子および/または加熱によって分解発泡する発泡剤と紫外線また

8

は電子線によって硬化し得る樹脂の混合液中に必要に応じて有機溶剤を添加し、塗工に適した粘度にすることも可能である。この場合、紫外線または電子線を照射する前に塗布乾燥する必要がある。

用いることのできる有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族系有機化合物、酢酸エチル等の酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、 $n$ -ヘプタン等の炭化水素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系有機化合物、アセトン、メチルエチルケトン等の低沸点有機化合物を用いることができる。

本発明に用いられる紫外線または電子線によって硬化し得る樹脂としてはエチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマー等を使用することができ、特に限定するものでは

9

10

ないが、例えば単官能モノマーとしてはN-ビニルピロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ラウリル(メタ)アクリレートのような脂肪酸のアクリレートあるいはメタクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート等のアクリレートあるいはメタク

リレート、あるいはエチレン性不飽和結合を2つ以上有するモノマーとしては、ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAのジアクリレート等をあげることができる。

これらエチレン性不飽和結合を1つ以上有する化合物は、必要に応じ1種または2種以上を混合して使用してよい。

上記のエチレン性不飽和モノマー組成物に分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以上含有するアクリレートあるいはメタクリレートオリゴマー、例えばウレタンアクリレートオリゴマー、ブタジエン変性アクリレートオリゴマー等を1種以上配合することは、良好な発泡体構造をえ

1 1

るために有効であり、表面タックの無い均一かつ微小な独立気泡を有する発泡体構造をもつ中間層を得ることが可能である。

上記化合物を紫外線を用いて硬化する場合には、必要に応じベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノンアルキルエーテル等の増感剤を配合するのが好ましい。

上記の如く本発明の中間層は発泡体とアクリレートあるいはメタクリレート系モノマー、オリゴマーを主成分とした組成物で構成されるが、必要に応じて断熱性、クッション性を損なわない範囲内で有色の染料、有色の顔料、潤滑剤、帯電防止剤等の助剤を配合することは何らさしつかえなく、更に炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、カオリンクレイ、タルク、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、ケイソウ土、サチンホワイト、硫酸バリウム、塩基性炭酸カルシウム、二酸化珪素、酸化アルミニウム等の白色顔料を配合することも可能である。

調整された組成物は、基材上に塗工後紫外線

1 2

あるいは電子線の照射により瞬時に架橋硬化させる。この場合塗工量は $1 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは、 $2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲に抑えることが必要であり、 $1 \text{ g/m}^2$ 以下では発泡性が著しく低下し十分な断熱性は得られず、 $100 \text{ g/m}^2$ 以上では塗料内部の硬化が十分でなく、良好な発泡体構造を持つ中間層は得られない。

塗料の塗工方法としては、ロールコーター、メイヤーバー、スリットダイコーター、カーテンコーター等の通常の塗工方法はすべて使用可能であり、印刷方法による塗工あるいは基材の一部への部分的な塗工も可能である。

本発明の感熱記録材料において、基材は格別限定されるものではない。例えば、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等を適宜使用することができる。一般には紙が好ましい。

感熱発色層は中間層の上に形成する。

感熱発色層形成のために使用する無色ないし淡色の塩基性ロイコ染料及び呈色剤としては、格別制限はない。例えば以下のものを使用する

1 3

1 4

ことができる。

塩基性染料としては、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリルメタン系染料、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(p-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン等が挙げられる。

酸性呈色剤については温度の上昇によって液化ないし溶解する性質を有し、かつ上記塩基性染料と接触して呈色させる性質を有する物であればよい。代表的な具体例としては4-tert-ブチルフェノール、4-アセチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-フェニルフ

ェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニルメタン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、ヒドロキノン、4, 4'-シクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸-sec-ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸トリル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルなどのフェノール性化合物、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル安息香酸、テレフタル酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル

15

酸、3-tert-ブチルサリチル酸、3-ベンジルサリチル酸、3-( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウムなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等が挙げられる。

感熱発色層形成にあたっては、通常添加することができる補助物質を組み合わせて使用することができる。例えば、増感剤としてパラベンジルフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ-p-クロルベンジル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、シュウ酸ジ-p-クロルベンジルなどを使用できる。

感熱発色層形成塗液の調製にあたっては、水を分散媒体として使用し、ボールミル、アトライター、サンドグラインダー等の粉碎機により

16

染料、呈色剤を分散し塗液とする。

かかる塗液中には、結合剤としてデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、スチレン、無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョンなどを全固形分の2乃至40重量%、好ましくは5~25重量%使用する。塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することは差し支えない。

例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、脂肪酸金属塩などの分散剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料などはいずれも添加できる。また、感熱発色層をさらに白くするためにカオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレイ、酸化チタン、珪藻土、微粒子状紙水シリカ等の無機顔料を添加することもできる。適宜ステアリン酸、ポリエチレン、カルナバロウ、

17

18

パラフィンワックス、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、エステルワックスなどの分散液もしくはエマルジョン等のワックス類を必要に応じて添加することもできる。

本発明の感熱記録材料において、感熱発色層の形成方法は特に限定されない。感熱発色層形成塗液を支持体に塗布する方法ではエアータフコーター、ブレードコーター等適当な塗布装置を用いることができる。

感熱発色層は、一般に乾燥重量で2～12 g/m<sup>2</sup>、好ましくは3～8 g/m<sup>2</sup>の範囲となるように形成する。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を、更に具体的に説明するため、実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、部及び％は総て重量部及び重量％を示す。

#### 実施例 1

##### i) 中間層の作成

ノニルフェノキシエチルアクリレート 80 重

1 9

ポリビニルアルコール10% 液 10重量部  
水 70重量部  
この組成物をサンドグライNDERで平均粒径2 μm まで粉砕した。

##### ② 分散液 B の調製

4, 4'-イソプロピリデン  
ジフェノール 10重量部  
p-ベンジルビフェニル 10重量部  
ポリビニルアルコール10% 液 10重量部  
水 70重量部

##### ③ 発色層の調製

上記 A 液 40 部、B 液 160 部、炭酸カルシウム顔料 40 部、30%パラフィン分散液 20 部、10%ポリビニルアルコール水溶液 180 部、  
を混合攪拌し、塗液とした。

この感熱発色層用配合物を前記の発泡構造を有する中間層を設けた支持体上に乾燥後の塗布量が4.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥し、感熱記録紙を得た。

2 1

量部にエチレン性不飽和結合を2つ有するウレタンアクリレートオリゴマー（サートマー社製、9503）を20重量部配合した塗料に発泡剤としてp, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジドを5重量部、発泡助剤として尿素を10重量部を加えボールミルで混合分散後、市販の上質紙（坪量約50 g/m<sup>2</sup>）にアプリケーションバーを用いて、塗工量が2.0 g/m<sup>2</sup>になるように塗工後、加速電圧175 KVの電子線照射装置で吸収線量が6 Mradになるように電子線を照射しタックのない十分に硬化した塗工層を得、次いで130℃で3分間試料を保持し既塗工層を発泡させた。

##### ii) 感熱発色層の作成

感熱発色層用塗液として、分散液 A, B を調製した。

##### ① 分散液 A の調製

3-(N-エチル-N-イソ-  
アミル)-6-メチル-7-  
フェニルアミノフルオラン 20重量部

2 0

#### 実施例 2

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート90重量部にエチレン性不飽和結合を有するウレタンアクリレートオリゴマー（荒川化学製、ビームセット550B）を10重量部配合した塗料に発泡剤として松本油脂製マイクロスフューア-F-30を10重量部加えカウレスホモミキサーで混合分散後、市販の上質紙（坪量約50 g/m<sup>2</sup>）にアプリケーションバーを用いて、塗工量が3.0 g/m<sup>2</sup>になるように塗工後、加速電圧175 KVの電子線照射装置で吸収線量が4 Mradになるように電子線を照射しタックのない十分に硬化した塗工層を得、次いで120℃で3分間試料を保持し既塗工層を発泡させた。

この上に実施例-1と同様に感熱発色層を塗工し、感熱記録紙を得た。

#### 実施例 3

フェノキシジエチレングリコールアクリレート81重量部に分子量2000でエチレン性不

2 2

飽和結合を2つ有するポリブタジエンアクリレートオリゴマー（日本ソーダ社製、TEA1000）を15重量部、増感剤としてベンゾフェノン、ジメチルアミノエタノールを各々2%配合した塗料に発泡剤としてp, p'-オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジドを10重量部、発泡助剤として尿素を15重量部を加えボールミルで混合分散後、市販の上質紙（坪量約50g/m<sup>2</sup>）にアプリケーションバーを用いて、塗工量が30g/m<sup>2</sup>になるように塗工後、80W/cmの高圧水銀ランプを15cmの高さから1秒間照射しタックのない十分に硬化した塗工層を得、次いで130℃で2分間試料を保持し既塗工層を発泡させた。

この上に実施例1と同様に感熱発色層を塗工し、感熱記録紙を得た。

#### 実施例4

フェノキシジエチレングリコールアクリレート81重量部にエチレン性不飽和結合を有するポリブタジエンアクリレートオリゴマー（日本

ソーダ社製、TEA1000）を15重量部、増感剤としてベンゾフェノン、ジメチルアミノエタノールを各々2%配合した塗料に発泡剤としてp, p'-オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジドを10重量部、発泡助剤として尿素を15重量部を加えボールミルで混合分散後、厚さ100μmのコート紙（王子製紙製、OKコート）上にアプリケーションバーを用いて、塗工量が30g/m<sup>2</sup>になるように塗工後、80W/cmの高圧水銀ランプを15cmの高さから1秒間照射しタックのない十分に硬化した塗工層を得、次いで130℃で2分間試料を保持し既塗工層を発泡させた。

この上に実施例1と同様に感熱発色層を塗工し、感熱記録紙を得た。

#### 比較例1

実施例1において発泡構造を有する中間層を設けることなく、実施例1と同様にして感熱記録紙を得た。

#### 比較例2

2 3

実施例2において、加熱処理前の未発泡の中間層を設けた以外は実施例2と同様にして感熱記録紙を得た。

以上のようにして得られた感熱記録紙について感熱紙の記録感度の測定、カス、スティックについての評価を行なった。その結果を第1表に示す。

記録感度は市販感熱ファクシミリを試験用に改造したものを用いて測定した。1ライン記録時間10msec、走査線密度8×8ドット/mmの条件で、パルス幅を変調し、ドットあたりの印加エネルギーを0.24mj、0.39mjと変化させ、64ラインの印字を行った。その際の発色濃度をマクベス濃度計RD-914で測定し、感熱紙の記録感度を代表する値とした。

サーマルヘッドへのカス付着試験は上記試験機を用い、ドットあたりの印加エネルギー0.45mjとし、100mの印字を行った。

表中○印はヘッドへのカス付着量が非常に少なく画像への影響が全く無いことを、△印はカ

2 4

ス付着が明らかに認められることを、又×印はカス付着が著しく大きい状態を示す。さらにスティッキングの発生状態を調べるため上記条件中1ライン記録時間100msecとして800ラインの印字を行った。表中○印はスティッキングが発生しなかったことを、△印はスティッキング音を認めたことを、また×印は大きなスティッキング音が発生し画像にも行間隔にも乱れが生じたことを示す。

第 1 表

|      | 記録感度           |                | スティッキング | カス |
|------|----------------|----------------|---------|----|
|      | 0.27<br>mj/dot | 0.39<br>mj/dot |         |    |
| 実施例1 | 1.02           | 1.38           | ○       | ○  |
| 実施例2 | 1.22           | 1.45           | ○       | ○  |
| 実施例3 | 1.15           | 1.25           | ○       | ○  |
| 実施例4 | 1.13           | 1.24           | ○       | ○  |
| 比較例1 | 0.80           | 1.16           | △       | △  |
| 比較例2 | 0.83           | 1.18           | △       | ×  |

2 5

2 6



## 〔発明の効果〕

第1表に示すように、基材と感熱記録層との間に、発泡構造を有する紫外線または電子線によって硬化した樹脂よりなる中間層を導入することにより、スティッキング性や、カスの付着が しく改善された印字適性に優れ、かつ高感度な感熱記録材料を得ることができた。

|       |          |
|-------|----------|
| 特許出願人 | 王子製紙株式会社 |
| 代理人   | 中 本 宏    |
| 同     | 井 上 昭    |
| 同     | 吉 樹 桂    |